

Curing composition - comprising di(meth)acrylate and di(meth)acrylate of dimer diol

Patent Number : JP10218946

International patents classification : C08F-220/28 C09D-004/02 C09D-011/00 C09D-133/14 C09J-004/02 C09J-133/14

• **Abstract :**

JP10218946 A A curing composition comprising di(meth)acrylate of diol of formula HO-(XO)_m-ZO-(YO)_n-H (1); Z = dimer diol residue; X, Y = 2-4C alkylene; m and n = integers not less than 0; 2 ≤ m + n ≤ 40; and di(meth)acrylate of dimer diol.

USE - The curing composition is useful for producing water resisting molded products, coats, inks and adhesives which are required to have water resistance and adhesive (contact) properties with polyolefins.

ADVANTAGES - The curing composition can provide a coat having high water resistance and high contact (adhesive) properties with polyolefins. (Dwg.0/0)

• **Publication data :**

Patent Family : JP10218946 A 19980818 DW1998-43 C08F-

220/28 4p * AP: 1997JP-0031387 19970131

Priority n° : 1997JP-0031387 19970131

Covered countries : 1

Publications count : 1

• **Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (TOAG) TOA GOSEI CHEM IND LTD

• **Accession codes :**

Accession N° : 1998-501706 [43]

Sec. Acc. n° CPI : C1998-151425

• **Derwent codes :**

Manual code : CPI: A04-B09 G02-A02C4

G02-A04A G02-A05 G03-B02D1

Derwent Classes : A14 A81 A82 G02 G03

• **Update codes :**

Basic update code : 1998-43

THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-218946

(43)公開日 平成10年(1998) 8月18日

(51)Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 8 F 220/28

C 0 8 F 220/28

C 0 9 D 4/02

C 0 9 D 4/02

11/00

11/00

133/14

133/14

C 0 9 J 4/02

C 0 9 J 4/02

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-31387

(22)出願日

平成9年(1997) 1月31日

(71)出願人 000003034

東亜合成株式会社

東京都港区西新橋1丁目14番1号

(72)発明者 望月 克信

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

(72)発明者 児島 史郎

愛知県名古屋市港区船見町1番地の1 東

亜合成株式会社名古屋総合研究所内

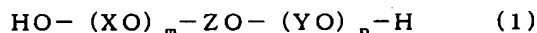
(54)【発明の名称】 硬化性組成物

(57)【要約】

【課題】 耐水性およびポリオレフィンに対する密着性を有し、塗料、インキ、接着剤等に好適な熱または活性エネルギー線硬化性組成物の提供。

【解決手段】 下記成分(A)および(B)を含有する硬化性組成物。

(A): 下記化学式(1)で表されるジオールのジ(メタ)アクリレート



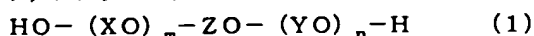
(式中、Zはダイマージオール残基で、XおよびYは、同一または異なる炭素数2~4のアルキレン基で、またmおよびnは、0以上の同一または異なる整数で、かつ $2 \leq m+n \leq 40$ である。)

(B): ダイマージオールのジ(メタ)アクリレート

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記成分(A)および(B)を含有する硬化性組成物。

(A) : 下記化学式(1)で表されるジオールのジ(メタ)アクリレート



(式中、Zはダイマージオール残基で、XおよびYは、同一または異なる炭素数2~4のアルキレン基で、またmおよびnは、0以上の同一または異なる整数で、かつ $2 \leq m+n \leq 40$ である。)

(B) : ダイマージオールのジ(メタ)アクリレート

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、熱または活性エネルギー線により硬化する硬化性組成物に関するものであり、本発明の組成物は、耐水性が要求される成形品、耐水性およびポリオレフィンに対する密着性が要求される塗料、インキ、接着剤等に好適に使用される。

【0002】

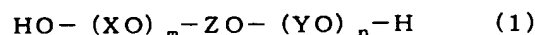
【従来の技術】従来、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート等の多官能性(メタ)アクリル酸エステルは、熱硬化性あるいは活性エネルギー線硬化性樹脂の原料として一般的に用いられていたが、これらの(メタ)アクリル酸エステルは、比較的親水性であるため、硬化物が高度に耐水性を要求される用途には適していなかった。さらに、それらは高極性であるため、硬化塗膜は、ポリオレフィンに対する密着性をほとんど示さなかった。

【0003】これに対して、ダイマージオールの2個の水酸基を(メタ)アクリロイル化させた化合物〔以下、ダイマージオールジ(メタ)アクリレートという〕を用いて耐水性、ポリオレフィンに対する密着性を向上させる技術がある(特開平3-236349号公報)。しかしながら、このダイマージオールジ(メタ)アクリレートは、上記汎用原料と比較して、硬化後の樹脂の弾性率、硬度が低いという問題点があった。しかも、ダイマージオールジ(メタ)アクリレートは、汎用原料との相溶性が乏しいため、これらを共重合させて、耐水性および硬度のバランスの取れた性能の硬化物を得ることは容易ではなかった。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を行った結果、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、下記成分(A)および(B)を含有する硬化性組成物である。

(A) : 下記化学式(1)で表されるジオールのジ(メタ)アクリレート



(式中、Zはダイマージオール残基で、XおよびYは、同一または異なる炭素数2~4のアルキレン基で、またmおよびnは、0以上の同一または異なる整数で、かつ $2 \leq m+n \leq 40$ である。)

(B) : ダイマージオールのジ(メタ)アクリレート
【0005】

【発明の実施の形態】本発明における成分(A)の化合物は、前記化学式(1)で表されるポリエーテルポリオール(以下ダイマージオール誘導体アルコールという)に、(メタ)アクリル酸あるいは(メタ)アクリル酸エステルをエステル化またはエステル交換により反応させることにより、合成できる。ダイマージオール誘導体アルコールは、ダイマージオールに炭素数2~4個のアルキレンオキシドを付加させることにより得られる。すなわち、炭素数2~4個のアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシドおよびテトラヒドロフラン(以下THFと略す)が使用でき、ダイマージオールとしては、例えば東亜合成(株)から市販されているペスポールHP-1000等の市販品を使用してもよい。3員環を有するアルキレンオキシドをダイマージオールに付加させるには、2個の水酸基を水酸化ナトリウムまたは水酸化カリウム等によりアルコラートに変換させたダイマージオールを100~140℃に加熱し、攪拌下に所定量の該アルキレンオキシドを加え、ダイマージオールアルコラートを開始剤にしてアルキレンオキシドをアニオン重合させることにより、ダイマージオール誘導体アルコールは得られる。アルキレンオキシドとしてTHFを用いる場合には、THFを三フッ化ホウ素エーテル塩の存在下に、約0℃でカチオン開環重合させた後、ダイマージオールのジナトリウム塩を添加して重合を停止することにより、目的のダイマージオール誘導体アルコールが得られる。付加させるアルキレンオキシドの数は、ダイマージオール1モルあたり、2モル以上40モル以下である。2モル未満であると、得られるダイマージオール誘導体アルコールの物性がダイマージオールと近似しており、アルキレンオキシドの付加による効果が発現しない。一方40モルより多くなると、過度に親水性となり硬化物の耐水性が劣る。

【0006】次に、上記ダイマージオール誘導体アルコールを(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチルまたは(メタ)アクリル酸エチル等と反応させる。脱水エステル化反応を行う場合には、ポリエーテルポリオール、(メタ)アクリル酸、触媒を混合し、60~140℃で加熱し、場合によっては減圧して、脱水させることにより反応させる。(メタ)アクリル酸または(メタ)アクリル酸の好ましい添加量は、ポリエーテルポリオール1モルに対して、2.01モル以上である。2.01モル未満であると、(メタ)アクリル酸と未反応のポリ

エーテルポリオールが残るため好ましくない。触媒としては、硫酸、p-トルエンスルホン酸、メタンスルホン酸等が用いられる。添加量は、総仕込量に対して、0.1～10重量%であり、より好ましくは、0.5～5.0重量%である。

【0007】脱アルコールによるエステル交換反応を行う場合には、ポリエーテルポリオールを充分予備乾燥した後、ポリエーテルポリオール、(メタ)アクリル酸エステル、触媒を混合し、60～140℃で加熱し、場合によっては減圧することにより反応させる。(メタ)アクリル酸エステルの好ましい添加量は、ポリエステルポリオール1モルに対して、2.01モル以上である。上記いずれの反応の場合にも、ハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、6-tert-ブチル-2,4-キシレノール等の重合禁止剤を10～1000ppm程度添加することが好ましい。さらに、反応系には、ヘキサン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の溶媒あるいはこれらの混合溶媒を添加することができる。これらの溶媒の添加量は、総仕込量に対して、80重量%以下であることが好ましい。80重量%以下を越えると反応が遅くなるために好ましくない。

【0008】本発明における成分(B)は、ダイマージオールに含まれる2個の水酸基を(メタ)アクリロイル化させた2官能性(メタ)アクリル酸エステル〔以下ダイマージオールジ(メタ)アクリレートという〕であるが、これは上記成分(A)と同様な方法によりダイマージオールを(メタ)アクリロイル化させることにより得られる。

【0009】本発明においては、上記成分(A)および(B)に併せて、それらと共重合性のラジカル重合性単量体〔以下これを成分(C)という〕を使用できる。成分(C)としては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸-2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリル、N-ビニルピロリドン等の単官能ビニル化合物、1,6-ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナジオールジ(メタ)アクリレート、ダイマージオールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリウレタンポリ(メタ)アクリレート、ポリエステルポリ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールポリ(メタ)アクリレート等の多官能(メタ)アクリレート、あるいは市販のアロニックス(東亜合成(株)製)等が挙げられる。

【0010】本発明における上記成分(A)、(B)および(C)の好ましい割合は、(A):(B):(C)=5～90:5～90:5～90(重量%)である。

(A)が5重量%未満であると、混合モノマーが均一に

ならず、(B)が5重量%未満であると、硬化物に優れた耐水性、ポリオレフィンに対する密着性が付与できず、(C)が5重量%未満であると樹脂の強靱さが認められない。上記成分を必須とする本発明の硬化性組成物は、必要に応じて、重合開始剤等のその他の添加剤を配合することができ、熱重合または活性エネルギー線による重合により硬化できる。

【0011】熱重合する場合には、重合開始剤として、ベンゾイルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド等のパーオキシド、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスバレロニトリル等のアゾ化合物、あるいは、ベンゾイルパーオキシド/ジメチルアニリン等のレドックス系が使用できる。添加量は、全モノマーに対して、0.1～5重量部である。重合温度は、通常50～140℃であり、レドックス系の場合には、室温付近でも重合可能である。活性エネルギー線による重合の例としては、紫外線による重合および電子線による重合が挙げられる。紫外線による重合を行う場合には、開始剤として、ベンジルジメチルケタール、ベンゾフェノン、アセトフェノン誘導体等が用いられる。一方電子線による重合の場合には、通常無触媒で重合を行う。

【0012】以下、参考例、実施例および比較例を挙げて、本発明を更に具体的に説明する。尚、以下の各例で用いたダイマージオールは、東亜合成(株)から市販されているベスポールHP-1000(以下DDという)である。

【参考例1】

(1)ダイマージオール誘導アルコールの製造

窒素置換したオートクレーブ中に、DD(水酸基価:197mg KOH/g)100.0g(0.187モル)および水酸化カリウム40%水溶液52.4g(0.374モル)を加え、100℃、圧力5mmHgで、3時間脱水を行い、含水率約100ppmの反応物を得た。これに、110～120℃に設定した上記反応物に、加圧下で(5kg/cm²)で、4時間かけてエチレンオキシド49.4g(1.122モル)を加え反応させた。その後、60℃に冷却し、10mmHgに減圧し、残存エチレンオキシドを除去した。反応生成物を塩酸で中和した後、脱水、濾過を行い、水酸基価140.8mg KOH/g(数平均分子量:約800)のポリエーテルポリオールA(以下単にポリオールAという)を143g得た。ポリオールAは、¹H NMR分析により、DD 1モル当たり、エチレンオキシド6.0モル付加したポリオールであると判明した。

【0013】(2)ジアクリレートAの製造

得られたダイマージオール誘導アルコール100g(0.125モル)当たり、アクリル酸19.9g(0.276モル)、p-トルエンスルホン酸1.2g、モノメチルヒドロキノン0.01gおよびトルエン120gをフラスコに仕込み、空気を吹き込みながら、

110℃に加熱攪拌し、生成する水を系外に留去した。約6時間、水を留出させたところで、室温に冷却した。上記反応液に10%水酸化ナトリウム(15.0g)を添加し、攪拌した後、水層を除去した。更に、水(50.0g)で3回洗浄した。これに、モノメチルヒドロキノン0.01gを加え、80℃、10mmHgで、トルエンを減圧蒸留し、ジアクリレートAを得た。

【0014】

【参考例2】

(ダイマージオールジアクリレートの合成)

ダイマージオール100g(0.091モル)当たり、アクリル酸14.4g(0.200モル)使用して、その他の成分は、参考例1と同様に使用して、参考例1と同様な操作により、ダイマージオールジアクリレートを製造した。

【0015】

【実施例1～および比較例1～2】表1に示す各成分を配合して得られる硬化性組成物を、パーコート#10でボンデライト板に塗装した後、集光型高圧水銀ランプ(80W/cm、ランプ高さ:10cm)を用いて、1

0m/分の速度で30回、塗膜上に紫外線の照射を行った。得られた硬化塗膜の指触感、鉛筆硬度の評価を行い、その結果は表1に示した。なお、表1における

「部」は「重量部」である。また、PETフィルムで両側から覆ったスペーサー(5cm×5cm×1mm)中に、硬化性組成物を流し込んだ後、このサンプルに、平行光型高圧水銀ランプ(60W/cm、ランプ高さ:30cm)により、30秒ずつ2回(表裏各1回)紫外線を照射する。さらに、PETフィルムを取り外し、30秒ずつ2回(表裏各1回)照射する。得られた硬化物を23℃で48時間水に浸漬させ、重量変化により吸水率(浸漬前のサンプル重量を基準とする、浸漬による重量増加の百分率)を測定し、その結果を表1に併記した。

【0016】

【発明の効果】本発明の硬化性組成物は、優れた耐水性、ポリオレフィンに対する密着性を有する皮膜を形成することができ、成形品、塗料、インキおよび接着剤等の分野に好適に使用される。

【0017】

【表1】

	実施例1	実施例2	比較例1	比較例2
ジアクリレート A (部)	45	20	—	—
ダイマージオールジアクリレート	5	30	—	50
テトラ(エチレングリコール)ジアクリレート	40	40	80	40
トリメチロールメタンジアクリレート	10	10	20	10
ベンジジンメチルケタル	1	1	1	1
硬化物の外観	透明	透明	透明	白濁
指触感	○	○	○	△
鉛筆硬度	2H	2H	3H	F
吸水率 %	0.3	<0.1	2.8	1.0

フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁶
C09J 133/14

識別記号

FI
C09J 133/14